



<p>(51) 国際特許分類6 H01M 10/40, 4/64, 4/66</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/16144</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月1日(01.04.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04181</p> <p>(22) 国際出願日 1998年9月17日(17.09.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/254802 1997年9月19日(19.09.97) JP 特願平9/278626 1997年10月13日(13.10.97) JP 特願平10/111794 1998年4月22日(22.04.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐藤智洋(SATO, Tomohiro)[JP/JP] 森彰一郎(MORI, Shoichiro)[JP/JP] デシャンブ マーク(DESCHAMPS, Marc)[FR/JP] 古田土稔(KOTATO, Minoru)[JP/JP] 島 紀子(SHIMA, Noriko)[JP/JP] 鈴木 仁(SUZUKI, Hitoshi)[JP/JP] 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱化学株式会社 筑波研究所内 Ibaraki, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 釜田淳爾, 外(KAMATA, Junji et al.) 〒104-0031 東京都中央区京橋1丁目5番5号 KRFビル5階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL</p> <p>(54)発明の名称 非水系電解液電池</p> <p>(57) Abstract A non-aqueous electrolyte cell equipped with a negative electrode using lithium as an active material, a positive electrode, a non-aqueous electrolyte comprising a solute and an organic solvent, a separator and an outer can, characterized in that the organic solvent contains a compound having an S-O bond and a collector used as the positive electrode and a portion of the outer can in contact with the electrolyte on the side of the positive electrode are composed of a valve metal or an alloy thereof. The non-aqueous electrolyte cell exhibits excellent low-temperature characteristics and stability for an extended period of time and is excellent in cycle characteristics when it is used as a secondary cell.</p>		

(57)要約

リチウムを活性物質とする負極、正極、溶質および有機溶媒からなる非水系電解液、セパレータおよび外缶を備えた非水系電解液電池において、前記有機溶媒としてS-O結合を有する化合物を含み、前記正極に用いた集電体の材質および前記外缶の正極側における電解液との接液部分の材質が弁金属またはその合金であることを特徴とする非水系電解液電池を開示する。この非水系電解液電池は、低温特性および長期安定性に優れ、二次電池として利用する場合にはサイクル特性に優れている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパムフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

## 明 細 書

### 非水系電解液電池

#### 技術分野

本発明は、低温特性、長期安定性、サイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液電池に関するものである。

#### 背景技術

近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム電池が注目されている。また、リチウム電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。

このようなリチウム電池の電解液の溶媒として、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン等のカーボネート類やエステル類の非水系有機溶媒が用いられている。

これらの中でもプロピレンカーボネートは高誘電率溶媒であり、リチウム塩系溶質（電解質）をよく溶かし、低温下においても高い電気伝導率を示すなど電解液の主溶媒として優れた性能を有している。しかしながら、プロピレンカーボネートを単独で用いると電解液の粘度が高くなり過ぎ、特に低温での放電特性が著しく低下してしまう。このためプロピレンカーボネートに1, 2-ジメトキシエタンを混合した混合溶媒が用いられているが、1, 2-ジメトキシエタンは沸点が低いために、長期安定性や安全性の面で問題がある。

また、プロピレンカーボネートを用いた二次電池は、電極材の種類によってはガス発生等の問題をともなうことがある。例えば、種々の黒鉛系電極材を単独で使用したり、リチウムを吸蔵および放出し得る電極材と黒鉛系電極材とを混合して負極として使用すると、プロピレンカーボネートが黒鉛電極表面で激しく分解するために黒鉛電極へのスムーズなリチウムの吸蔵・放出ができないことが知られている（7th International Symposium on Li Batteries, P259, 1995年）。

そこで現在では、このような分解反応が比較的少ないエチレンカーボネートが

電解液の溶媒として多用されている。エチレンカーボネートはプロピレンカーボネートに比べて凝固点が高い（36.4℃）ために単独で用いられることはなく、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート、ジメトキシエタン、ジオキソラン等の低粘度溶媒と混合して用いられている（「機能材料」、第15巻、4月号、第48頁、1995年）。しかし、低粘度溶媒は一般に沸点が低いため大量に添加すると電池内の蒸気圧が高くなり、溶媒の漏洩による安全性の低下が懸念される。また、低温下では、電解液の固化や導電率の低さが問題になることも多い。このような状況下で、リチウム二次電池用の電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒などが用いられている。しかし、これらの電解液を用いた電池でもサイクル特性等が不十分であるという問題がある。

これらの問題点を改善するために、サルファイト化合物を溶媒として用いることが提案されている（例えば、特開平6-302336号公報、特開平7-122295号公報、特開平8-96851号公報、特開平9-120837号公報など）。これらの公報では、サルファイト化合物を用いた電解液は、電気伝導率が高く、低粘度であるため、電池の低温特性等が良好であると報告されている。また二次電池におけるサイクル特性の向上という点からスルフォラン化合物を溶媒として用いることも提案されている（例えば、特開平3-152879号公報）。

しかしながら、サルファイト化合物やスルフォラン化合物等のS-O結合を有する化合物を電解液に使用すると、電池が正常に作動しないことが見い出されている。特に、二次電池におけるサイクル特性の低下が著しく、実用化するためにはなお改善の余地が残されている。

このような従来技術の状況に鑑みて、本発明は非水系電解液の溶媒として好ましい化合物を選択し、その機能が電池において十分に発揮される条件を見出すことを目的とした。具体的には、低温特性および長期安定性に優れ、二次電池の場合にはサイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液電池を提供することを目的とした。

## 発明の開示

このような目的を達成するために鋭意検討を行った結果、本発明者らはS—O結合を有する特定の化合物を非水系電解液の溶媒として選択し、かつ電解液が接触する正極集電体および外缶の材質を特定することによって、極めて優れた特性を有する非水系電解液電池を提供し得ることを見出した。

すなわち本発明は、リチウムを活物質とする負極、正極、溶質および有機溶媒からなる非水系電解液、セパレータおよび外缶を備えた非水系電解液電池において、

前記有機溶媒として、式(1)で表される化合物を少なくとも一種類含み、前記正極に用いた集電体の材質および前記外缶の正極側における電解液との接液部分の材質が弁金属またはその合金であることを特徴とする非水系電解液電池を提供する。



(式中、 $R_1$ および $R_2$ は各々独立して、アリール基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、もしくはアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を表すか、 $R_1$ と $R_2$ は互いに結合して—A—とともに不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成し、Aは式(2)～(5)のいずれかで表される構造を有する)





式(1)で表される化合物の例として、エチレンサルファイト、ジメチルサルファイト、スルフォラン、スルフォレンおよび1, 3-プロパンスルトンを挙げることができる。また、好ましい有機溶媒の例として、エチレンサルファイトとプロピレンカーボネートとの混合物を挙げることができる。溶質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  および  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  を例示することができる。また、溶質濃度は0.5~2.0モル/リットルに設定するのが好ましい。

本発明で使用する弁金属またはその合金は、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta およびこれらの金属を含む合金であるのが好ましく、AlまたはAl合金であるのがより好ましい。負極材料は、リチウムを吸蔵および放出可能な黒鉛などの炭素質材料、リチウムを吸蔵および放出可能な金属酸化物材料、リチウム金属およびリチウム合金から選択しうる。特に負極材料として、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335~0.37nm、好ましくは0.335~0.34nmの炭素質材料を使用することができる。また正極材料は、リチウムを吸蔵および放出可能なリチウム遷移金属複合酸化物材料、遷移金属酸化物材料および炭素質材料から選択しうる。

本発明の電池を二次電池として使用する場合は、初回充電時に電流パルスを加

えるのが好ましい。加える電流パルスとして、定電流値が負極活物質重量当り 0.01~100 A/g、パルス幅が 0.01~300 秒、パルス間隔が 0.1~300 秒且つパルス印加回数が 10~1000 回である矩形波を使用するのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、コイン型電池の構造例を示す断面図である。図中、1 は正極、2 は負極、3 は正極缶（外缶）、4 は封口板、5 はセパレータ、6 は A 1 箔、7 はガスケット、8 は正極集電体、9 は負極集電体を示す。

第 2 図は、本発明の実施例 2 および比較例 2 の非水系電解液電池の充放電サイクルと放電容量との関係を示す図である。

第 3 図は、本発明の実施例 13 および比較例 9 の非水系電解液電池の充放電サイクルと放電容量との関係を示す図である。

第 4 図は、本発明の実施例 14 および比較例 10 の非水系電解液電池の充放電サイクルと放電容量との関係を示す図である。

第 5 図は、初回充電時に加える電流パルスの具体例である。

第 6 図は、本発明の実施例 17 および実施例 18 の非水系電解液電池の充放電サイクルと充放電効率との関係を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下において、本発明の非水系電解液電池の実施形態について詳細に説明する。

本発明の非水系電解液電池は、電解液の有機溶媒として、式 (1) で表される化合物を少なくとも一種類含むことを必須要件とする。

式 (1) で表される化合物の  $R_1$  および  $R_2$  は、各々独立してアリール基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、もしくはアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を表すか、 $R_1$  と  $R_2$  は互いに結合して  $-A-$  とともに不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成する。

$R_1$  および  $R_2$  がとりうるアルキル基は、好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基を挙げることができる。アルキル基の置換基となるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基およびアントラニル基などを挙げることができるが、フェニル基が好ましい。また、アルキル基の置換基となるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子を好ましく用いることができる。これらの置換基はアルキル基に複数個置換していてもよく、またアリール基とハロゲン原子がともに置換していてもよい。

$R_1$  と  $R_2$  が互いに結合して  $-A-$  とともに形成する環状構造は、4員環以上であり、二重結合または三重結合を含んでいてもよい。 $R_1$  と  $R_2$  が互いに結合して形成する結合基として、例えば  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2-$  を例示することができる。これらの 1 以上の水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基などによって置換されていてもよい。

A が式 (2) で表される構造を有する化合物の具体例として、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、エチルメチルサルファイト、メチルプロピルサルファイト、エチルプロピルサルファイト、ジフェニルサルファイト、メチルフェニルサルファイト、エチルサルファイト、ジベンジルサルファイト、ベンジルメチルサルファイト、ベンジリエチルサルファイト等の鎖状サルファイト；エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ビニレンサルファイト、フェニルエチレンサルファイト、1-メチル-2-フェニルエチレンサルファイト、1-エチル-2-フェニルエチレンサルファイト等の環状サルファイト；およびこれらの鎖状サルファイトや環状サルファイトのハロゲン化合物を挙げることができる。

A が式 (3) で表される構造を有する化合物の具体例として、ジメチルスルホ



ン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルプロピルスルホン、エチルプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、エチルフェニルスルホン、ジベンジルスルホン、ベンジルメチルスルホン、ベンジルエチルスルホン等の鎖状スルホン；スルフォラン、2-メチルスルフォラン、3-メチルスルフォラン、2-エチルスルフォラン、3-エチルスルフォラン、2, 4-ジメチルスルフォラン、スルフォレン、3-メチルスルフォレン、2-フェニルスルフォラン、3-フェニルスルフォラン等の環状スルホン；および上記鎖状スルホンや環状スルホンのハロゲン化物等を挙げることができる。

Aが式(4)で表される構造を有する化合物の具体例として、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸プロピル、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸フェニル、エタンスルホン酸フェニル、プロパンスルホン酸フェニル、ベンジルスルホン酸メチル、ベンジルスルホン酸エチル、ベンジルスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸ベンジル、エタンスルホン酸ベンジル、プロパンスルホン酸ベンジル等の鎖状スルホン酸エステル；1, 3-プロパンスルホン、1, 4-ブタンスルホン、3-フェニル-1, 3-プロパンスルホン、4-フェニル-1, 4-ブタンスルホン等の環状スルホン酸エステル；および上記鎖状スルホン酸エステルや環状スルホン酸エステルのハロゲン化物を挙げることができる。

Aが式(5)で表される構造を有する化合物の具体例として、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチルメチル、硫酸メチルプロピル、硫酸エチルプロピル、硫酸メチルフェニル、硫酸エチルフェニル、硫酸フェニルプロピル、硫酸ベンジルメチル、硫酸ベンジルエチル等の鎖状硫酸エステル；エチレングリコール硫酸エステル、1, 2-プロパンジオール硫酸エステル、1, 3-プロパンジオール硫酸エステル、1, 2-ブタンジオール硫酸エステル、1, 3-ブタンジオール硫酸エステル、2, 3-ブタンジオール硫酸エステル、フェニルエチレングリコ

ール硫酸エステル、メチルフェニルエチレングリコール硫酸エステル、エチルフェニルエチレングリコール硫酸エステル等の環状硫酸エステル；および上記鎖状硫酸エステルや環状硫酸エステルのハロゲン化物を挙げることができる。

これらの式（１）で表される化合物は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせる用いてもよい。二種類以上の化合物を組み合わせる使用の場合は、Ａの構造が異なる化合物を混合して使用することもできる。

非水系電解液中の有機溶媒に含まれる式（１）の化合物量は、０．０５～１００ｖｏｌ％の範囲内であるのが好ましい。式（１）で表される化合物の中には室温で固体のものもあるが、その場合は使用する有機溶媒への飽和溶解量以下、好ましくは飽和溶解量の６０重量％以下、より好ましくは飽和溶解量の３０重量％以下の範囲で使用する。式（１）の化合物の含有量が０．０５ｖｏｌ％以下になると、本発明の効果が明確に現れない傾向がある。なお、本明細書において「～」を用いて記載される範囲はその前後に記載される数値を含むものである。

非水系電解液中の有機溶媒には式（１）で表される化合物以外の溶媒も使用することができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状エステル類；酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン、２-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類；リン酸エチレンメチル、リン酸エチルエチレン等の環状リン酸エステル；リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の鎖状リン酸エステル；これらの化合物のハロゲン化物；および式（１）で表される化合物以外の含硫黄有機溶媒などを使用することができる。これらの有機溶媒は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせる用いてもよい。

これらの有機溶媒の中では、プロピレンカーボネートを使用するのが好ましい。プロピレンカーボネートは高誘電率溶媒であり、リチウム塩系の溶質をよく溶か

し、低温下においても高い電気伝導率を示す点で優れている。非水系電解液の混合溶媒中のプロピレンカーボネートの含有量は好ましくは40～99.95vol%、より好ましくは50～99.9vol%、さらに好ましくは85～99.9vol%であり、式(1)の化合物の含有量は好ましくは0.05～60vol%、より好ましくは0.1～50vol%、さらに好ましくは0.1～15vol%である。

具体的な組み合わせとして、プロピレンカーボネートとエチレンサルファイトとの混合溶媒を例示することができる。黒鉛系電極材を負極とする二次電池では、プロピレンカーボネートが黒鉛電極表面で激しく分解するために黒鉛電極へのスムーズなリチウムの吸蔵および放出ができないという問題が従来から存在している。しかしながら、本発明にしたがってプロピレンカーボネートとエチレンサルファイトを組み合わせた混合溶媒を使用すれば、リチウム吸蔵に先立って黒鉛系電極表面に非常に安定な保護被膜が生成するため、電解液の分解を最小限に抑えることができる。このため、黒鉛系電極へのスムーズなリチウムの吸蔵および放出が可能になる。

非水系電解液に用いる溶質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等の無機リチウム塩； $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩等を挙げることができる。これらの溶質は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。溶質であるリチウム塩の電解液中におけるモル濃度は、0.5～2.0モル/リットルの範囲内であることが望ましい。モル濃度が0.5モル/リットル未満もしくは2.0モル/リットルを越えると、電解液の電気伝導率が低く、電池の性能が低下する傾向がある。

本発明の非水系電解液電池を構成する負極は、リチウムを活物質とする負極である。本明細書において、「リチウムを活物質とする」とは、リチウム金属、リチウム化合物またはリチウムイオンが電極反応に関与することを意味する。負極を

構成する材料としては、例えば、様々な条件下で有機物を熱分解した分解生成物、難黒鉛性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵および放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵および放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；および種々のリチウム合金を使用することができる。これらの負極材料は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

黒鉛系炭素質材料を使用する場合は、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチを高温熱処理した人造黒鉛、精製天然黒鉛、これらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料を使用するのが好ましい。これらの黒鉛系炭素質材料は学振法（「炭素材料入門」（炭素材料学会、1972年）184-192頁）によるX線回折で求めた格子面（002面）のd値（層間距離）が通常0.335~0.37 nm、好ましくは0.335~0.35 nm、より好ましくは0.335~0.34 nm、さらに好ましくは0.335~0.337 nmの範囲内である。これらの黒鉛系炭素質材料の灰分は通常1.5重量%以下であり、1重量%以下であるのが好ましく、0.5重量%以下であるのがより好ましく、0.1重量%以下であるのが最も好ましい。学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ（Lc）は通常1.5 nm以上であり、30 nm以上であるのが好ましく、50 nm以上であるのがより好ましく、100 nm以上であるのが最も好ましい。また、レーザー回折・散乱法によるメジアン径は1~100  $\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好ましく、3~50  $\mu\text{m}$ の範囲内であるのがより好ましく、5~40  $\mu\text{m}$ の範囲内であるのがさらに好ましく、7~30  $\mu\text{m}$ の範囲内であるのが最も好ましい。

黒鉛系炭素質材料のBET法比表面積は通常0.5~70.0  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であり、0.5~25.0  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であるのが好ましく、0.7~10.0  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であるのがより好ましく、1.0~7.0  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であるのがさらに好ましく、1.5~5.0  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であるのが最も好ましい。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580~1620  $\text{cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_A$ （ピーク強度 $I_A$ ）、13

$50 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク  $P_B$  (ピーク強度  $I_B$ ) が強度比  $R = I_B / I_A$  が通常  $0 \sim 0.7$ 、好ましくは  $0 \sim 0.5$  で観測され、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が  $26 \text{ cm}^{-1}$ 以下であるのが好ましく、 $25 \text{ cm}^{-1}$ 以下であるのがより好ましい。

これらの負極材料を用いて、負極を製造する方法は特に制限されない。例えば、負極材料に必要な応じて結着材、導電材、溶媒等を加えてスラリー状にし、集電体の基板に塗布して乾燥することによって電極を製造することができる。また、該電極材料をそのままロール成形してシート状に成形したり、圧縮成形等によってペレット状に成形することもできる。

電極の製造に使用する結着材は、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特にその種類は制限されない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子；スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物；スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン（炭素数 2～12）共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子を例示することができる。

また、結着材として、特にリチウムイオンなどのアルカリ金属イオン伝導性を有する高分子組成物を使用することもできる。そのようなイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテルの架橋高分子化合物、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩また

はリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。これらの材料は組み合わせて使用してもよい。

負極材料と上記の結着材との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着材が負極材料の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着材の層が粒子表面に付着した形態などが挙げられる。負極材料の粉体に対する上記結着材の混合割合は、負極材料に対して好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.5～10重量%である。30重量%を超える量の結着材を添加すると電極の内部抵抗が大きくなる傾向にあり、逆に0.1重量%未満の量の結着材では集電体と負極材料の結着性が劣る傾向にある。

また、負極材料と結着材との混合に際して、導電材を併せて混合してもよい。使用する導電材の種類は特に制限されないため、金属であっても非金属であってもよい。金属の導電材としては、CuやNiなどの金属元素から構成される材料を挙げることができる。また、非金属の導電材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの炭素質材料を挙げることができる。導電材の平均粒径は1 μm以下であるのが好ましい。

導電材の混合割合は、負極材料に対して好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.5～15重量%にする。導電材の混合割合を30重量%以下にすることによって単位体積あたりの電極の充放電容量を比較的高くすることができる。また、導電材の混合割合を0.1重量%以上にすることによって導電材同士の導電パスを電極内に十分に形成することができる。

少なくとも負極材料と結着材を含む上記混合物は、電極の使用目的に応じて集電体上に適用する。適用する集電体の形状は特に制限されず、負極の使用態様などに応じて適宜決定することができる。例えば、円柱状、板状、コイル状の集電体を使用することができる。集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金

属であるのが好ましく、これらの中では薄膜に加工しやすく安価であることから銅箔を使用するがより好ましい。

集電体への適用は、当業者に公知の手段によって行うことができる。混合物がスラリー状である場合は、例えばダイコーターやドクターブレードなどを用いて集電体上に塗布することができる。また、混合物がペースト状である場合は、ローラーコーティングなどによって集電体上に塗布することができる。溶媒を使用している場合は乾燥して溶媒を除去することによって、電極を作製することができる。

本発明の非水系電解液電池を構成する正極材料は特に制限されない。例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料；二酸化マンガン等の遷移金属酸化物材料；フッ化黒鉛等の炭素質材料などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料を使用することができる。具体的には、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ およびこれらの非定比化合物、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Nb}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Mo}_3\text{S}_4$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{V}_3\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 等を用いることができる。

正極の製造方法は特に制限されず、上記の負極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

本発明で用いる正極集電体には、弁金属またはその合金を用いる。本明細書において「弁金属」とは、公知の用語と同じ意味であって、すなわち電解液中での陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成する金属を意味する。弁金属としては、IIIa、IVa、Va 族（3B、4B、5B 族）に属する金属およびこれらの金属を含む合金を例示することができる。具体的には、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta およびこれらの金属を含む合金などを例示することができ、Al、Ti、Ta およびこれらの金属を含む合金を好ましく使用することができる。特に Al および Al 合金は軽量であるためエネルギー密度が高くて望ましい。

弁金属は表面が酸化被膜で覆われているため電解液との接液部分において、式

(1) で表される化合物が酸化分解するのを有効に防止することができる。これに対して、ステンレスなどの弁金属以外の金属材料を用いた場合には、S-O結合を有する化合物の酸化分解反応を防止することができない。したがって、本発明によれば、一次電池では長期保存性、二次電池ではサイクル特性を有効に高めることができる。

正極集電体と同様に、外缶の正極側における電解液との接液部分についても弁金属またはその合金を使用する。外缶全体を弁金属またはその合金で構成してもよいし、接液部分だけを弁金属またはその合金で保護してもよい。前者の例として、AlやAl合金を外缶とする例を挙げることができる。また、後者の例として、電池の外缶として好適に用いられるステンレスの接液部分をAlやAl合金で保護した例を挙げることができる。弁金属で保護する方法としては、メッキや箔で保護する方法を例示することができる。なお、本明細書で用いている「外缶」という用語には、電池内部に収納されているリード線や電池内部の内圧が上昇したときに作動する安全弁等の部分も含まれる。

本発明の電池に使用するセパレーターの材質や形状は特に制限されない。セパレーターは正極と負極が物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高く、電気抵抗が低いものであるのが好ましい。セパレータは電解液に対して安定で保液性が優れた材料の中から選択するのが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン为原料とする多孔性シートまたは不織布を用いて、上記電解液を含浸させることができる。

上記の非水系電解液、負極、正極、外缶およびセパレータを用いて非水系電解液電池を製造する方法は、特に限定されず通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。本発明の非水系電解液電池には、非水系電解液、負極、正極、外缶およびセパレータの他に必要に応じて、ガスケット、封口板、セルケースなどを用いることもできる。その製法は、例えば外缶上に負極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる。電池の形状は特に制



限されず、シート電極およびセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極およびセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極およびセパレータを積層したコインタイプ等にすることができる。

本発明の非水系電解液電池は、低温特性および長期安定性に優れ、二次電池として使用した場合にはサイクル特性に優れている。本発明の非水系電解液電池を二次電池として利用する場合には、エチレンサルファイトを含む有機溶媒を使用するのが好ましい。また、初回充電時に電流パルスを加えれば、初期に高い充放電効率と放電容量が得られるため好ましい。

初回充電時に加える電流パルスの波形は特に限定されるものではなく、例えば矩形波、三角波、正弦波等を使用することができる。また、直流バイアス電流に電流パルスを重畳した波形を使用してもよい。それらの中でも、電流制御が容易であることから矩形波を用いるのが好ましい。

矩形波電流を使用したパルス充電時におけるパルス電流は、一般に負極重量当たり  $0.01 \sim 100 \text{ A/g}$  の範囲内にし、 $0.1 \sim 10 \text{ A/g}$  の範囲内にするのが好ましい。パルス電流が  $0.01 \text{ A/g}$  未満であるか  $100 \text{ A/g}$  を越えると、電流パルスを加える効果が小さくなる傾向にある。

矩形波電流を使用したパルス充電時におけるパルス幅は、一般に  $0.01 \sim 300$  秒の範囲内にし、 $0.1 \sim 60$  秒の範囲内にするのが好ましい。パルス幅が  $0.01$  秒より小さいと、電流パルス印加のための制御が困難になる傾向にある。また、パルス幅が  $300$  秒を越えると、パルス電流を加えない場合に近くなり効果が小さくなる傾向にある。

矩形波電流を使用したパルス充電時におけるパルス間隔は、一般に  $0.1 \sim 300$  秒の範囲内にし、 $1 \sim 100$  秒の範囲内にするのが好ましい。また、矩形波電流を使用したパルス充電時におけるパルス回数は、一般に  $10 \sim 1000$  回の範囲内にし、 $50 \sim 500$  回の範囲内にするのが好ましい。

これらのパルス電流は初回充電の際の初期に印加する必要があるが、充電容量

の5～80%、好ましくは10～50%程度パルス充電した後は定電流で充電してもよい。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

(実施例1～13)

正極材料である $\text{LiCoO}_2$  (90重量部) にカーボンブラック (6重量部) およびポリフッ化ビニリデン (4重量部) を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリーにした。このスラリーを、正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のAl箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて正極とした。

負極材料である人造黒鉛粉末 (ティムカル社製、商品名: KS-44) (90重量部) にポリフッ化ビニリデン (10重量部) を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリー状にした。このスラリーを負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて負極とした。なお、使用した人造黒鉛粉末は、X線回折における格子面 (002面) のd値が $0.336\text{nm}$ 、晶子サイズ (Lc) が $100\text{nm}$ 以上 ( $264\text{nm}$ )、灰分が0.04重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が $17\mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $8.9\text{m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_A$  (ピーク強度 $I_A$ ) および $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_B$  (ピーク強度 $I_B$ ) の強度比 $R = I_B/I_A$ が0.15、 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が $22.2\text{cm}^{-1}$ である。

電解液については、エチレンサルファイト (ES)、ジメチルサルファイト (DMS)、スルフォラン (SLA)、スルフォレン (SLE)、1,3-プロパンスルトン (PSL)、環状カーボネートであるエチレンカーボネート (EC)、鎖状カーボネートであるジエチルカーボネート (DEC)、環状エステルであるγ-ブチロラクトン (GBL)、鎖状エステルであるプロピオン酸メチル (MP)、環状エ

ーテルであるテトラヒドロフラン (THF)、鎖状エーテルであるジメトキシエタン (DME) を表 1 に示す組成で混合した溶媒に、溶質として十分に乾燥した六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を 1 モル/リットルになるように乾燥アルゴン雰囲気下で溶解することによって調製した。

これらの正極、負極、電解液を用いて、第 1 図に示すコイン型非水系電解液電池を乾燥アルゴン雰囲気下で作製した。すなわち、正極 1 と負極 2 とを、それぞれステンレス製の正極缶 (外缶) 3 と封口板 4 に収容し、電解液を含浸させたポリエチレンの微孔性フィルムからなるセパレーター 5 を介して積層した。このとき正極側の接液部分の材質を弁金属とするために、前もって正極缶 3 の内側を A 1 箔 6 で覆ったものを使用した。続いて、正極缶 3 と封口板 4 とをガスケット 7 を介してかしめ密封して、コイン型電池を作製した。

(比較例 1 ～ 9)

内側を A 1 箔 6 で覆っていない正極缶を用いた点を除いて、上記実施例 1 ～ 5 および 10 ～ 13 と同様にしてコイン型電池を作製した。

実施例 1 ～ 13 および比較例 1 ～ 9 の各電池を 25℃において、0.5 mA の定電流で充電終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 2.5 V で充放電試験を行った。それぞれの電池における 1 サイクル目の負極重量あたりの充電容量と放電容量を表 1 に示す。また、実施例 2 および比較例 2 の充放電サイクルにともなう負極重量あたりの放電容量の変化を第 2 図に示し、実施例 13 および比較例 9 の充放電サイクルにともなう負極重量あたりの放電容量の変化を第 3 図に示す。

表 1

	溶媒組成 (体積%)	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)
実施例 1	ES = 100	243	153
比較例 1	ES = 100	1143	2
実施例 2	ES : EC = 50 : 50	287	220
比較例 2	ES : EC = 50 : 50	410	20
実施例 3	ES : DEC = 50 : 50	230	90
比較例 3	ES : DEC = 50 : 50	240	47
実施例 4	ES : DEC = 20 : 80	310	192
比較例 4	ES : DEC = 20 : 80	350	95
実施例 5	ES : DEC = 1 : 99	250	176
比較例 5	ES : DEC = 1 : 99	95	40
実施例 6	ES : GBL = 50 : 50	262	128
実施例 7	ES : MP = 50 : 50	273	182
実施例 8	ES : THF = 50 : 50	297	228
実施例 9	ES : DME = 50 : 50	273	203
実施例 10	DMS : EC = 50 : 50	394	122
比較例 6	DMS : EC = 50 : 50	598	87
実施例 11	SLA : DEC = 50 : 50	363	219
比較例 7	SLA : DEC = 50 : 50	358	185
実施例 12	SLE : EC : DEC = 10 : 45 : 45	320	49
比較例 8	SLE : EC : DEC = 10 : 45 : 45	206	0
実施例 13	PSL : EC : DEC = 10 : 45 : 45	289	244
比較例 9	PSL : EC : DEC = 10 : 45 : 45	281	231

表 1、第 2 図および第 3 図から明らかなように、正極側の接液部分の材質がステンレス等の場合には、電解液に含まれている式 (1) で表される化合物の酸化分解反応が進行するために十分な放電容量を得ることができない。それに対して、正極側の接液部分の材質が Al である場合には、該酸化分解が抑制され、放電容量およびサイクル特性が著しく改善されている。

## (実施例 14～16)

正極材料として  $\text{LiCoO}_2$  (85 重量部) にカーボンブラック (6 重量部) およびポリフッ化ビニリデン (9 重量部) を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリー状にした。このスラリーを正極集電体である厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  の Al 箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて正極とした。

負極材料である人造黒鉛粉末 (ティムカル社製、商品名: KS-44) (94 重量部) にポリフッ化ビニリデン (6 重量部) を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させてスラリー状にした。このスラリーを負極集電体である厚さ  $18\text{ }\mu\text{m}$  の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて負極とした。

電解液については、エチレンサルファイト (ES)、プロピレンカーボネート (PC)、ジエチルカーボネート (DEC) を表 2 に示す組成で混合した溶媒に、十分に乾燥した六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を 1 モル/リットルになるように乾燥アルゴン雰囲気下で溶解して調製した。

これらの正極、負極、電解液を用いて、第 1 図に示すコイン型非水系電解液電池を乾燥アルゴン雰囲気下で作製した。すなわち、正極 1 と負極 2 とを、それぞれステンレス製の正極缶 (外缶) 3 と封口板 4 に収容し、電解液を含浸させたポリエチレンの微孔性フィルムからなるセパレーター 5 を介して積層した。このとき正極側の接液部分の材質を弁金属とするために、前もって正極缶 3 の内側を Al 箔 6 で覆ったものを使用した。続いて、正極缶 3 と封口板 4 とをガスケット 7 を介してかしめ密封して、コイン型電池を作製した。

## (比較例 10)

正極缶の内側をアルミ箔で覆わなかった点を除き実施例 14 と同様にして対照用のコイン型電池を作製した。

## (比較例 11)

プロピレンカーボネートに  $\text{LiPF}_6$  を 1 モル/リットルになるように溶解した電解液を用い、それ以外は実施例 14 と同様にしてコイン型電池を作製した。

実施例 14～16 および比較例 10 および 11 の各電池を  $25^\circ\text{C}$  において、0.

5 mAの定電流、充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧2.5 Vで充放電試験を行った。それぞれの電池における1サイクル目の負極重量あたりの充電容量と放電容量を表2に示す。また、実施例14および比較例10の充放電サイクルにともなう放電容量の変化を第4図に示す。

表 2

	溶 媒 組 成 (v o l %)	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)
実施例 14	ES : PC = 5 : 95	332	288
比較例 10	ES : PC = 5 : 95	429	120
実施例 15	ES : PC = 10 : 90	310	260
実施例 16	ES : PC : DEC = 10 : 45 : 45	270	182
比較例 11	PC = 100	588	0

実施例14および比較例10の結果から明らかなように、正極側の接液部分の材質がステンレス等の場合には、電解液に含まれているエチレンサルファイトの酸化分解反応が進行するために十分な放電容量を得ることができない。それに対して、正極側の接液部分の材質がAlである場合には、エチレンサルファイトの酸化分解が抑制され、放電容量およびサイクル特性が著しく改善されている。

さらに実施例14～16および比較例11の結果から明らかなように、有機溶媒としてプロピレンカーボネートを単独で使用した場合にはプロピレンカーボネートが負極の炭素質材料表面で分解して、十分な放電容量を得ることができない。これに対して、プロピレンカーボネートにエチレンサルファイトを添加した場合には、放電容量およびサイクル特性が著しく改善されている。

(実施例17)

正極材料として $\text{LiCoO}_2$  (85重量部) にカーボンブラック (6重量部) およびポリフッ化ビニリデン (9重量部) を加えて混合し、N-メチルー2-ピ

ロリドンで分散してスラリー状にした。このスラリーを正極集電体である厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  の Al 箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて正極とした。

負極材料として人造黒鉛粉末（ティムカル社製、商品名：KS-44）（94重量部）にポリフッ化ビニリデン（6重量部）を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させてスラリー状にした。このスラリーを負極集電体である厚さ  $18\text{ }\mu\text{m}$  の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて負極とした。

電解液については、エチレンサルファイト（ES）とプロピレンカーボネート（PC）とを容量比 5 : 95 の組成で混合した溶媒に、十分に乾燥した六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を 1 モル／リットルになるように乾燥アルゴン雰囲気下で溶解して調製した。

これらの正極、負極、電解液を用いて、第 1 図に示すコイン型非水系電解液電池を乾燥アルゴン雰囲気下で作製した。すなわち、正極 1 と負極 2 とを、それぞれステンレス製の正極缶（外缶）3 と封口板 4 に收容し、電解液を含浸させたポリエチレンの微孔性フィルムからなるセパレーター 5 を介して積層した。このとき正極側の接液部分の材質を弁金属とするために、前もって正極缶 3 の内側を Al 箔 6 で覆ったものを使用した。続いて、正極缶 3 と封口板 4 とをガスケット 7 を介してかしめ密封して、コイン型電池を作製した。

この電池に対し、第 5 図に示す矩形波形を有する電流パルスを加えて初回の充電を行った。加えた電流パルスは、パルス電流を負極活物質重量当り  $0.1\text{ A/g}$ 、パルス幅を 60 秒、パルス間隔を 300 秒、パルス回数を 60 回とした。

（実施例 18～24）

実施例 17 と同じ方法によりコイン型電池を作製した。ただし、実施例 18 および 19 では初回充電時に電流パルスを加えず、それぞれ  $0.1\text{ A/g}$ 、 $0.4\text{ A/g}$  で定電流充電した。また、実施例 20～24 では、表 3 に記載されるように電解液組成と初回充電時に加えた電流パルスを変えてコイン型電池を作製した。

実施例 17～24 の電池を、負極活物質重量当り  $0.1\text{ A/g}$  の定電流、充電終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 2.5 V で 100 サイクルまで 25℃ で充放電

試験を行った。5サイクル目の負極活物質重量当りの放電容量と5サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の保持率を表3に示す。また、実施例17および18の電池の充放電サイクルにともなう充放電効率の変化を20サイクルまで第6図に示す。

表3

	電解液組成 (上段)溶質 (下段)溶媒	初回充電時の電流パルス				5サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量保持率 (%)
		電流 (A/g)	幅 (秒)	間隔 (秒)	回数 (回)		
実施例 17	LiPF <sub>6</sub> ES:PC=5:95	0.1	60	300	60	200	93.0
実施例 18	LiPF <sub>6</sub> ES:PC=5:95	電流パルスなし 初回 0.1A/g 定電流充電				198	89.1
実施例 19	LiPF <sub>6</sub> ES:PC=5:95	電流パルスなし 初回 0.4A/g 定電流充電				200	82.5
実施例 20	LiPF <sub>6</sub> ES:PC=10:90	0.4	5	25	120	224	96.4
実施例 21	LiPF <sub>6</sub> ES:PC=10:90	1.0	1	10	70	234	96.2
実施例 22	LiPF <sub>6</sub> ES:PC=10:90	1.0	1	20	250	226	95.6
実施例 23	LiPF <sub>6</sub> ES:PC=10:90	2.0	0.1	20	120	320	97.8
実施例 24	LiN(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ES:PC=10:90	1.0	1	20	250	238	92.9

(注) 電解液の溶質濃度はすべて1Mである。

表3から明らかなように、初回充電時に電流パルスを加えると、初期容量およびサイクル試験における容量保持率が一段と改善される。また、第6図から明らかなように、初回充電時に電流パルスを加えることによって電池の充放電効率が



より高まる。

#### 産業上の利用可能性

電解液の有機溶媒として式（１）で表される化合物を選択し、正極集電体および正極側外缶の電解液との接液部分に弁金属またはその合金を使用することによって、低温特性および長期安定性に優れ、二次電池の場合にはサイクル特性に優れた非水系電解液電池を提供することができる。この非水系電解液電池は、電気製品やエネルギー貯蔵設備などに幅広く応用することが可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. リチウムを活性物質とする負極、正極、溶質および有機溶媒からなる非水系電解液、セパレータおよび外缶を備えた非水系電解液電池において、

前記有機溶媒として、式(1)で表される化合物を少なくとも一種類含み、前記正極に用いた集電体の材質および前記外缶の正極側における電解液との接液部分の材質が非金属またはその合金であることを特徴とする非水系電解液電池。



(式中、 $R_1$ および $R_2$ は各々独立して、アリール基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、もしくはアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を表すか、 $R_1$ と $R_2$ は互いに結合して $-A-$ とともに不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成し、 $A$ は式(2)～(5)のいずれかで表される構造を有する)





2. 前記式(1)において、 $R_1$ および $R_2$ が各々独立して、フェニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、もしくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基であるか、 $R_1$ と $R_2$ は互いに結合して-A-とともに不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成することを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液電池。

3. 前記式(1)において、Aが式(2)で表される構造を有する請求項1に記載の非水系電解液電池。

4. 前記式(1)において、Aが式(3)で表される構造を有する請求項1に記載の非水系電解液電池。

5. 前記式(1)において、Aが式(4)で表される構造を有する請求項1に記載の非水系電解液電池。

6. 前記式(1)において、Aが式(5)で表される構造を有する請求項1に記載の非水系電解液電池。

7. 前記有機溶媒として、エチレンサルファイト、ジメチルサルファイト、スルフォラン、スルフォレンおよび1, 3-プロパンスルトンからなる群から選択される1以上の化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液電池。

8. 前記有機溶媒として、エチレンサルファイトとプロピレンカーボネートとを含有することを特徴とする請求項7に記載の非水系電解液電池。

9. 前記溶質が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$

( $C_4F_9SO_2$ ) および  $LiC(CF_3SO_2)_3$  からなる群から選択される 1 以上のリチウム塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液電池。

10. 前記非水系電解液中の溶質濃度が、0.5～2.0 モル/リットルであることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液電池。

11. 前記弁金属またはその合金が、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta およびこれらの金属を含む合金からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液電池。

12. 前記弁金属またはその合金が、Al または Al 合金であることを特徴とする請求項 11 に記載の非水系電解液電池。

13. 前記負極が、リチウムを吸蔵および放出可能な炭素質材料、リチウムを吸蔵および放出可能な金属酸化物材料、リチウム金属およびリチウム合金からなる群から選択される 1 以上の材料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液電池。

14. 前記負極が、黒鉛を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の非水系電解液電池。

15. 前記負極が、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335～0.37 nmの炭素質材料からなることを特徴とする請求項 14 に記載の非水系電解液電池。

16. 前記負極が、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335～0.34 nmの炭素質材料からなることを特徴とする請求項 15 に記載の非水系電解液電池。

17. 前記正極が、リチウムを吸蔵および放出可能なリチウム遷移金属複合酸化物材料、リチウムを吸蔵および放出可能な遷移金属酸化物材料および炭素質材料からなる群から選択される 1 以上の材料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液電池。

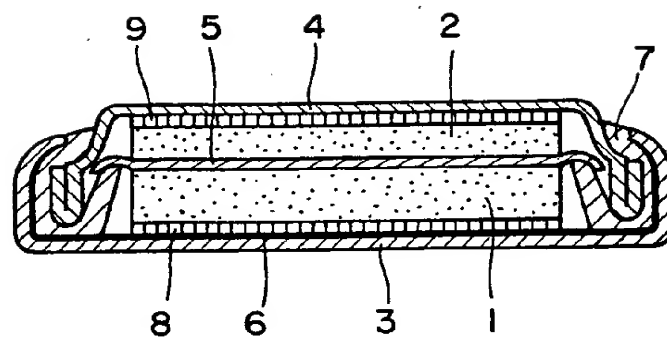
18. 二次電池であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液電池。

19. 初回充電時に電流パルスを加えることを特徴とする請求項 18 に記載の

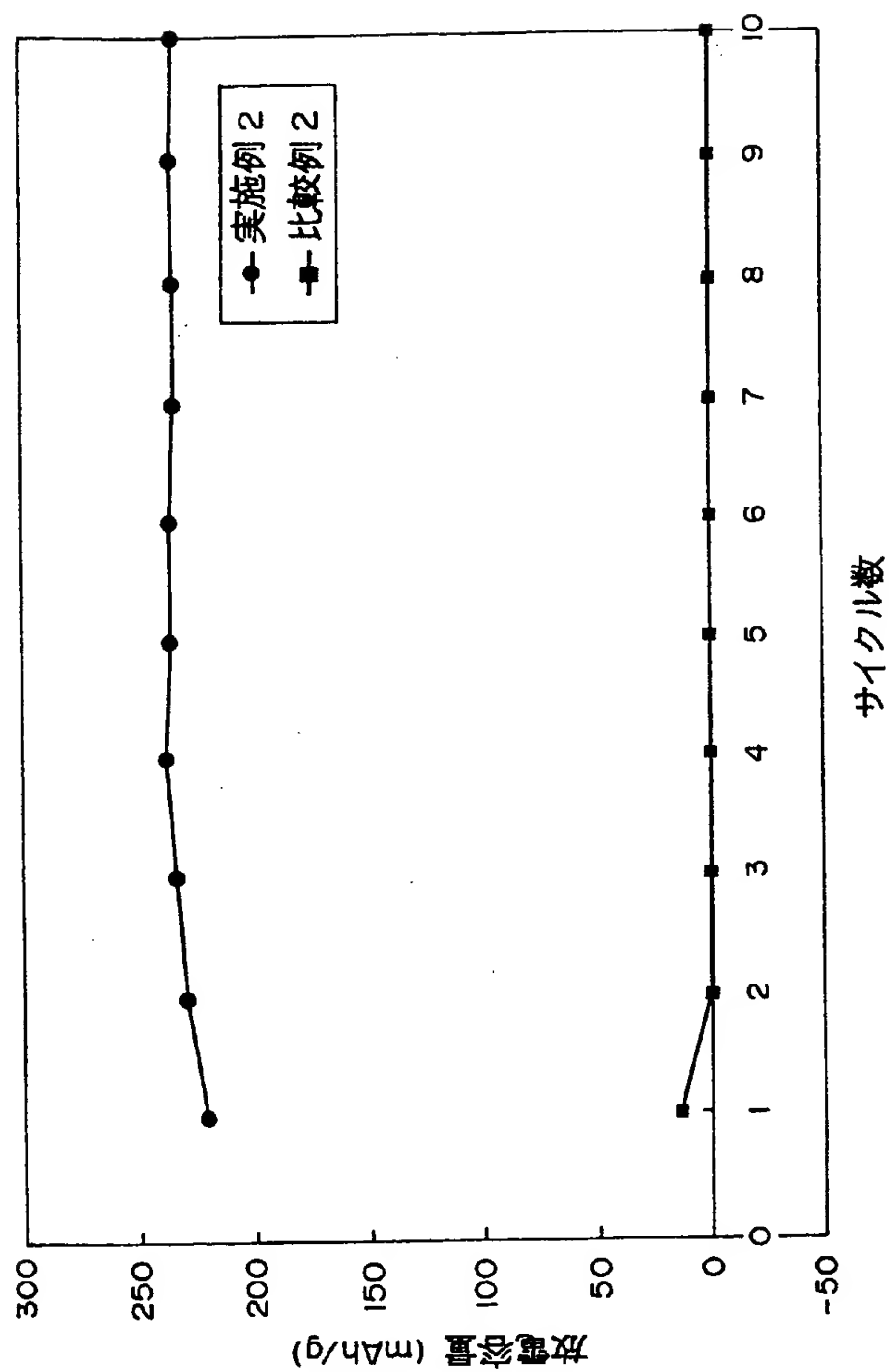
非水系電解液電池。

20. 前記電流パルスとして、定電流値が負極活物質重量当り0.01～100 A/g、パルス幅が0.01～300秒、パルス間隔が0.1～300秒且つパルス印加回数が10～1000回である矩形波を使用することを特徴とする請求項19に記載の非水系電解液電池。

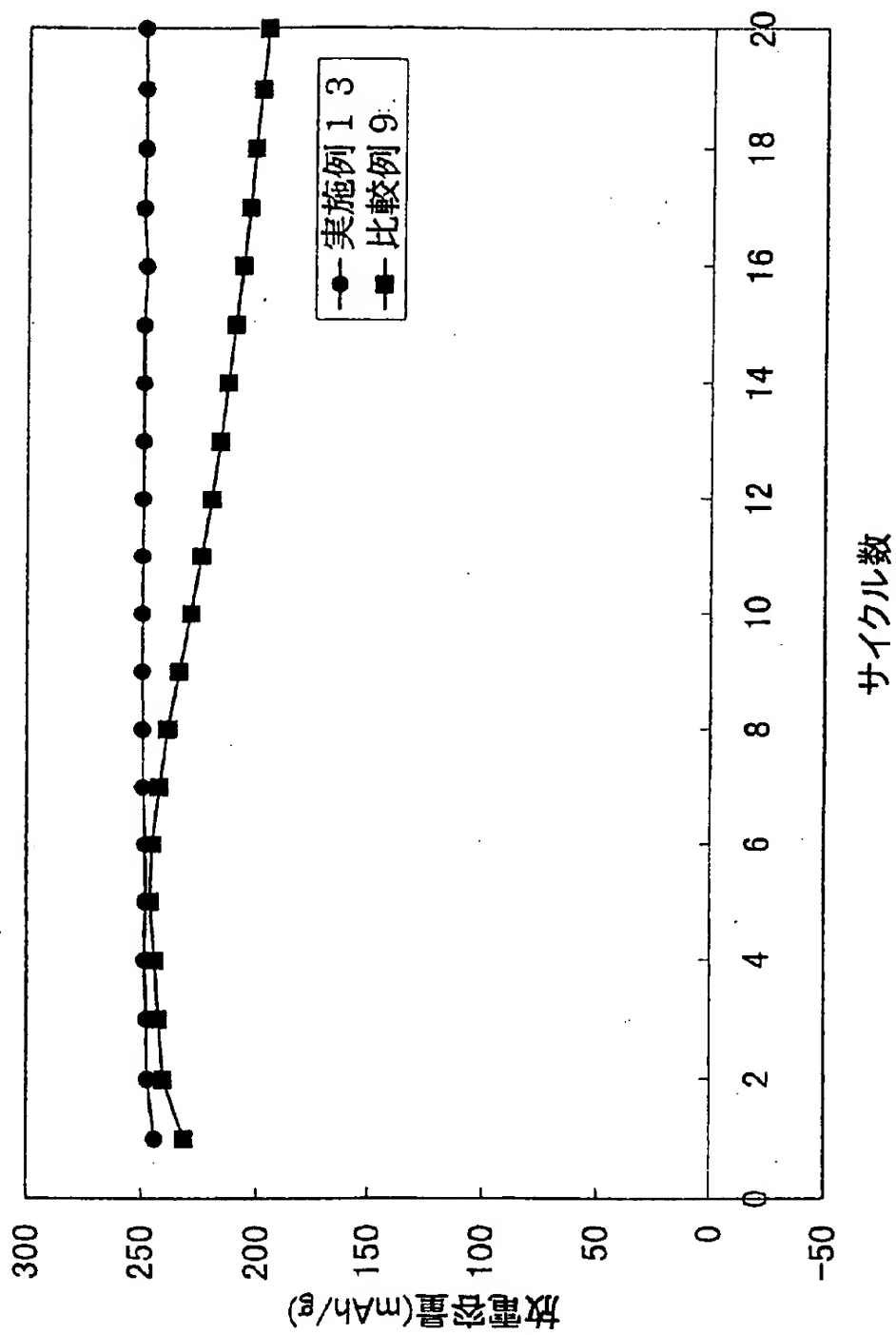
第1図



第2図

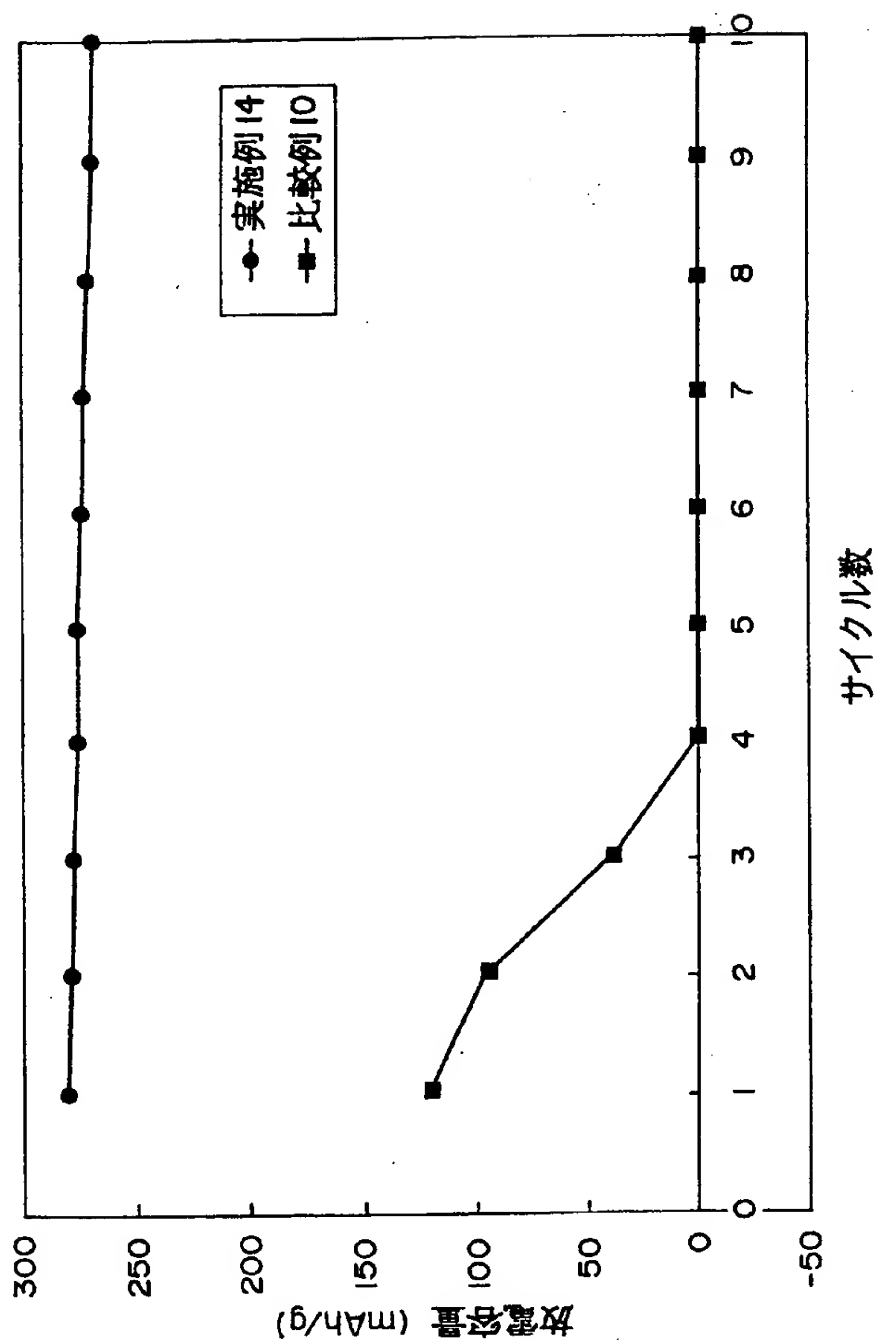


第3図

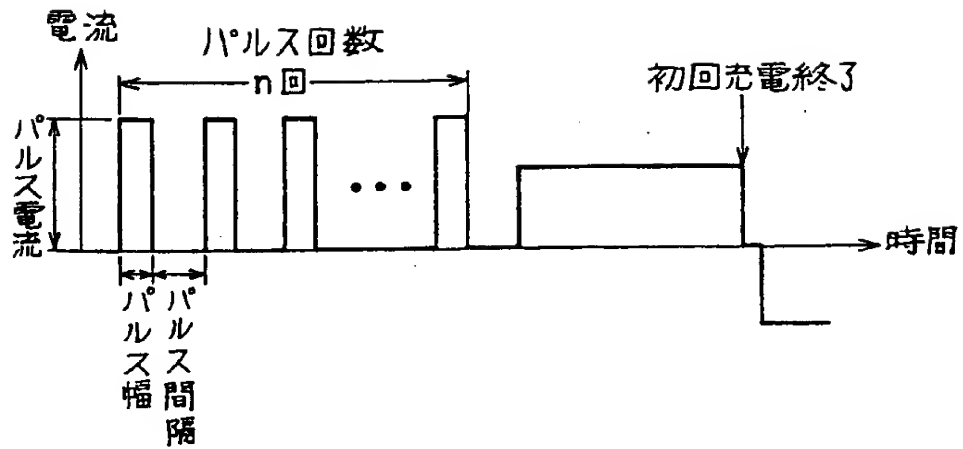




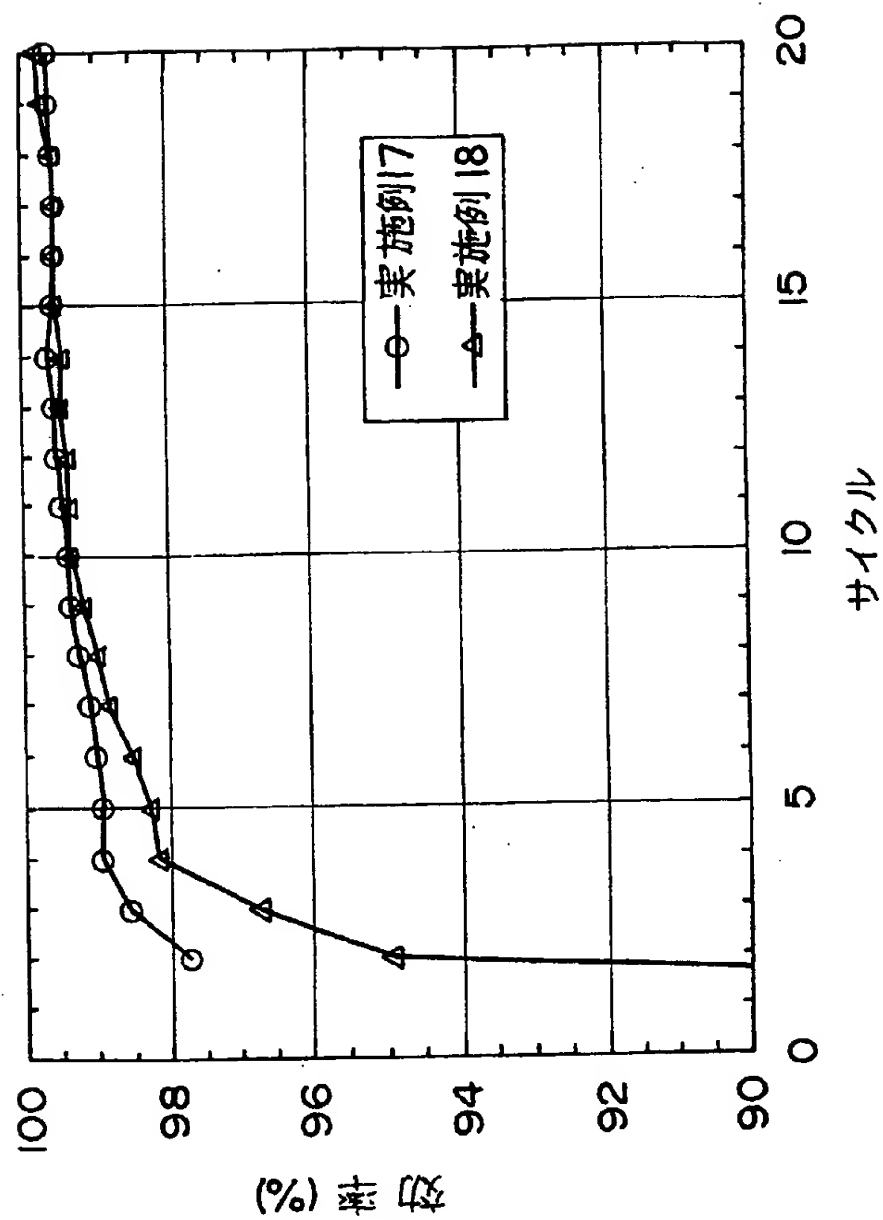
第4図



第5図



第6図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04181

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40, 4/64, 4/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40, 4/64, 4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-307974, A (Japan Strage Battery Co., Ltd.), 19 November, 1993 (19. 11. 93) (Family: none)	1-20
A	JP, 6-231754, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 August, 1994 (19. 08. 94) (Family: none)	1-20
A	JP, 5-290854, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 5 November, 1993 (05. 11. 93) (Family: none)	1-20
A	JP, 6-302336, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 October, 1994 (28. 10. 94) (Family: none)	1-20
A	JP, 7-122295, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 May, 1995 (12. 05. 95) (Family: none)	1-20
A	JP, 8-96851, A (Sony Corp.), 12 April, 1996 (12. 04. 96) (Family: none)	1-20
A	JP, 9-120837, A (Sony Corp.), 6 May, 1997 (06. 05. 97) (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 November, 1998 (30. 11. 98)Date of mailing of the international search report  
8 December, 1998 (08. 12. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04181

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-152879, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 June, 1991 (28. 06. 91) (Family: none)	1-20

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/04181

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>8</sup> H01M 10/40, 4/64, 4/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>8</sup> H01M 10/40, 4/64, 4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1998年

日本国登録実用新案公報 1994-1998年

日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-307974, A (日本電池株式会社), 19. 11月. 1993 (19. 11. 93), (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 6-231754, A (三洋電機株式会社), 19. 8月. 1994 (19. 08. 94), (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 5-290854, A (三洋電機株式会社), 5. 11月. 1993 (05. 11. 93), (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 6-302336, A (旭硝子株式会社), 28. 10月. 1994 (28. 10. 94), (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 11. 98

国際調査報告の発送日

08.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

種 村 慈 樹

4 K

7 6 2 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-122295, A (松下電器産業株式会社), 12. 5月. 1995 (12. 05. 95), (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 8-96851, A (ソニー株式会社), 12. 4月. 1996 (12. 04. 96), (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 9-120837, A (ソニー株式会社), 6. 5月. 1997 (06. 05. 97), (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 3-152879, A (三洋電機株式会社), 28. 6月. 1991 (28. 06. 91), (ファミリーなし)	1-20